

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
20. Juni 2002 (20.06.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/48249 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08K 5/00 (74) Anwalt: WIBBELMANN, Jobst; Wuesthoff & Wuesthoff, Schweigerstrasse 2, 81541 München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/14290 (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum: 5. Dezember 2001 (05.12.2001) (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM; ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25) Einreichungssprache: Deutsch (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CROMPTON VINYL ADDITIVES GMBH [DE/DE]; Chemiestrasse 22, 68623 Lampertheim (DE).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 100 61 935.5 13. Dezember 2000 (13.12.2000) DE

(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FRIEDRICH, Hans-Helmut [DE/DE]; Am Rauhenstein 8, 64686 Lautertal-Gaderheim (DE). KUHN, Karl-Josef [DE/DE]; Nibelungenstrasse 774, 64686 Lautertal-Gaderheim (DE). WEHNER, Wolfgang [DE/DE]; Wetzbach 34, 64673 Zwingenberg (DE). HOPFMANN, Thomas [DE/DE]; Goethestrasse 5, 64653 Lorsch (DE).

Veröffentlicht:

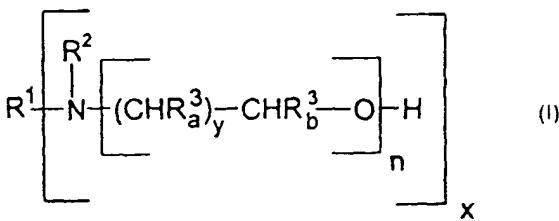
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: STABILIZER SYSTEM FOR STABILIZING POLYMERS THAT CONTAIN HALOGEN

(54) Bezeichnung: STABILISATORSYSTEM ZUR STABILISIERUNG HALOGENHALTIGER POLYMERE

WO 02/48249 A2



(57) Abstract: The invention relates to stabilizer mixtures which are suited for stabilizing polymers that contain halogen, particularly PVC, whereby said mixtures contain: a) a perchlorate salt, and; b) an alkanolamine of formula (I) or a reaction product consisting of a monofunctional or polyfunctional epoxide and ammonia or of a monofunctional or polyfunctional dialkyl (aryl)amine or monoalkyl (aryl)amine.

beschrieben, enthaltend mindestens: a) ein Perchlorat-Salz und b) ein Alkanolamin der Formel (I) oder ein Umsetzungsprodukt aus einem mono- oder polyfunktionellen Epoxid und Ammoniak oder einem mono- oder polyfunktionellen Dialkyl (Aryl)- oder Monoalkyl (Aryl)amin, die sich zum Stabilisieren von halogenhaltigen Polymeren, insbesondere PVC, eignen.

(57) Zusammenfassung: Es werden Stabilisatormischungen

5 Stabilisatorsystem zur Stabilisierung halogenhaltiger
 Polymere

Die Erfindung betrifft Stabilisatormischungen umfassend
mindestens ein Perchloration-Salz und ein Alkanolamin, die
10' sich zur Stabilisierung halogenhaltiger Polymere eignen.

Zum Beispiel kann PVC als halogenhaltiges Polymer durch
eine Reihe von Zusatzstoffen stabilisiert werden.
Verbindungen der Schwermetalle Blei, Barium und Cadmium
15' sind dafür besonders gut geeignet, sind jedoch heute aus
ökologischen Gründen oder wegen ihres Schwermetallgehalts
umstritten (vgl. "Kunststoffadditive", R. Gächter/H.
Müller, Carl Hanser Verlag, 3. Aufl. 1989, Seiten 303-311
(siehe auch 4. Auflage aus 2001) und "Kunststoff Handbuch
20' PVC", Band 2/1, W. Becker/D. Braun, Carl Hanser Verlag, 2.
Aufl., 1985, Seiten 531 - 538; sowie Kirk-Othmer:
"Encyclopedia of Chemical Technology", 4th Ed., 1994, Vol.
12, Heat Stabilizers, S. 1071 - 1091).

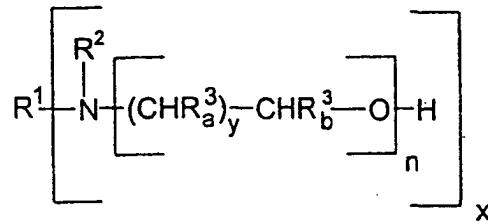
25' Man sucht daher weiter nach wirksamen Stabilisatoren und
Stabilisatormischungen, welche frei von Blei, Barium und
Cadmium sind.

Es wurde nun gefunden, daß sich Mischungen aus mindestens
30' einem Alkanolamin der allgemeinen Formel I und mindestens
einem Perchloration-Salz, insbesondere (Erd)/Alkali-
Perchloration, besonders gut zur Stabilisierung von
chlorhaltigen Polymeren, insbesondere PVC, eignen.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Stabilisatormischungen, umfassend mindestens

- a) ein Perchloration-Salz und
- b) ein Alkanolamin der Formel (I)

5



worin bedeuten

$x = 1, 2$ oder 3 ;

$y = 1, 2, 3, 4, 5$ oder 6 ;

$n = 1 - 10$;

10 R^1, R^2 = unabhängig voneinander H, C_1-C_{22} -Alkyl, $-[-(CHR^3a)_y-CHR^3b-O-]_n-H$, $-[-(CHR^3a)_y-CHR^3b-O-]_n-CO-R^4$, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_2-C_{18} -Acyl, C_4-C_8 -Cycloalkyl, welches in β -Stellung OH-substituiert sein kann, C_6-C_{10} -Aryl, C_7-C_{10} -Alkaryl oder C_7-C_{10} -Aralkyl, oder wenn $x = 1$, können R^1 und R^2 zusätzlich zusammen mit dem N einen geschlossenen 4-10 gliedrigen Ring aus Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls bis zu 2 Heteroatomen bilden, oder wenn $x = 2$, kann R^1 zusätzlich für C_2-C_{18} -Alkylen stehen, das an beiden β -Kohlenstoffatomen mit OH substituiert

15 und/oder durch 1 oder mehrere O-Atome und/oder 1 oder mehrere NR^2 -Gruppen unterbrochen sein kann, oder für dihydroxysubstituiertes Tetrahydronyclopentadienylen, dihydroxysubstituiertes Ethylcyclohexanylen, dihydroxysubstituiertes 4,4'-(Bisphenol-A-dipropylether)yen, Isophoronylen, Dimethylcyclohexanylen, Dicyclohexylmethanylen oder 3,3'-Dimethyldicyclohexylmethanylen stehen, und wenn $x = 3$, kann R^1 zusätzlich für trihydroxysubstituiertes (Tri-N-propylisocyanurat)triyl stehen;

20

25

R^3_a, R^3_b = unabhängig voneinander C_1-C_{22} -Alkyl, C_2-C_6 -Alkenyl, C_6-C_{10} -Aryl, H oder CH_2-X-R^5 , wobei X = O, S, -O-CO- oder -CO-O-;
5 R^4 = C_1-C_{18} -Alkyl/Alkenyl oder Phenyl; und
 R^5 = H, C_1-C_{22} -Alkyl, C_2-C_{22} -Alkenyl oder C_6-C_{10} -Aryl.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Stabilisator-mischungen, umfassend mindestens

- a) ein Perchlorat-Salz und
- 10 b) ein Umsetzungsprodukt aus einem mono- oder polyfunktionellen Epoxid und Ammoniak oder einem mono- oder polyfunktionellen Dialkyl(Aryl)- oder Monoalkyl(Aryl)amin.

15 Bei den Alkanolaminen der allgemeinen Formel (I) handelt es sich z.B. um Verbindungen mit R^1, R^2 = Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Cyclohexyl, Octyl, Lauryl, Tetradecyl, Hexadecyl, Stearyl, Oleyl, Allyl, Phenyl oder Benzyl, Hydroxyalkyl und R^3 = H, Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl.

20 Bevorzugt sind Alkanolamine mit R^1 = Lauryl, Tetradecyl, Hexadecyl, Stearyl, Oleyl, wobei R^2 = Hydroxyalkyl ist. Weiter können Ethoxylate und Propoxylate von Triethanol- und Triisopropanolamin sowie Fettaminen pflanzlicher oder tierischer Provenienz eingesetzt werden. Bevorzugt sind

25 Trialkanolamine und Mono-Alkyl-/Alkenyl-Dialkanolamine mit R^3 = H oder Methyl und y = 1, insbesondere Fettamine, die zweifach mit Ethylen- oder Propylenoxid umgesetzt wurden. Weitere Verbindungen, die sehr gut geeignet sind, können der nachfolgenden Liste entnommen werden.

30 Methyl- oder Dimethylamin zweifach oder einfach umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

Propyl- oder Dipropylamin zweifach oder einfach umgesetzt

35 mit Ethylen- oder Propylenoxid.

Isopropyl- oder Diisopropylamin zweifach oder einfach umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

5 Butyl- oder Dibutylamin zweifach oder einfach umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

Isobutyl- oder Diisobutylamin zweifach oder einfach umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

10 Pentyl- oder Dipentylamin zweifach oder einfach umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

Isopentyl- oder Diisopentylamin zweifach oder einfach umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

15 Hexyl- oder Dihexylamin zweifach oder einfach umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

Isohexyl- oder Diisohexylamin zweifach oder einfach umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

20 Heptyl- oder Diheptylamin zweifach oder einfach umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

Isoheptyl- oder Diisoheptylamin zweifach oder einfach umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

25 Octyl- oder Dioctylamin zweifach oder einfach umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

30 Isooctyl- oder Diisooctylamin zweifach oder einfach umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

Nonyl- oder Dinonylamin zweifach oder einfach umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

35

Isononyl- oder Diisononylamin zweifach oder einfach umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

5 Decyl- oder Didecylamin zweifach oder einfach umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

Isodecyl- oder Diisodecylamin zweifach oder einfach umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

10

Undecyl- oder Diundecylamin zweifach oder einfach umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

15 Isoundecyl- oder Diisoundecylamin zweifach oder einfach umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

Dodecyl- oder Didodecylamin zweifach oder einfach umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

20 Isododecyl- oder Diisododecylamin zweifach oder einfach umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

Tridecyl- oder Ditridecylamin zweifach oder einfach umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

25

Isotridecyl- oder Diisotridecylamin zweifach oder einfach umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

30

Tetradecyl- oder Ditetradecylamin zweifach oder einfach umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

Hexadecyl- oder Dihexadecylamin zweifach oder einfach umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

35 Octadecyl- oder Dioctadecylamin zweifach oder einfach umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

Eicosyl- oder Dieicosylamin zweifach oder einfach umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

5 Docosyl- oder Didocosylamin zweifach oder einfach umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

N-Methylbutylamin umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

10 N-Ethylbutylamin umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

Allyl- oder Diallylamin zweifach oder einfach umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

15 Crotyl- oder Dicrotylamin zweifach oder einfach umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

Octadecenyl- oder Dioctadecenylamin zweifach oder einfach umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

20 Benzyl- oder Dibenzylamin zweifach oder einfach umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

25 Cyclohexyl- oder Dicyclohexylamin zweifach oder einfach umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

N-Methylcyclohexylamin umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

30 N-Ethylcyclohexylamin umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

4-Vinyl-1-cyclohexen-diepoxid zweifach umgesetzt mit Diethanol- bzw. Diisopropanolamin.

Dicyclopentadien-diepoxid zweifach umgesetzt mit Diethanol- bzw. Diisopropanolamin.

Bisphenol A-diglycidylether zweifach umgesetzt mit
5 Diethanol- bzw. Diisopropanolamin.

Trisglycidylisocyanurat dreifach umgesetzt mit Diethanol- bzw. Diisopropanolamin.

10 Bevorzugt sind Trialkanolamine und Mono-Alkyl/Alkenyl-Dialkanolamine mit R^3_a, R^3_b unabhängig voneinander H oder Methyl und $y = 1$.

15 Es zeigte sich, dass sich Verbindungen der allgemeinen Formel (I) mit $y = 1-6$, d.h. mit bis zu 6 Methylengruppen zwischen der Aminogruppe und dem hydroxy-substituierten Kohlenstoffatom, zur Verwendung als PVC-Stabilisator in Kombination mit einem Perchlorat-Salz eignen.

20 Erfnungsgemäß können auch Verbindungen der allgemeinen Formel (I) eingesetzt werden mit $x = 2$, die also zwei Hydroxyalkylaminogruppen pro Molekül aufweisen. Beispiele dafür sind u.a. N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxyethyl)ethylendiamin, N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxy-1-propyl)ethylendiamin, N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxyethyl)propylendiamin oder N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxy-1-propyl)propylendiamin und N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxyethyl)hexamethylendiamin, wobei Vierfachumsetzungen von 1,6-Hexamethylen- oder 1,8-Octamethylendiamin bzw.

25 30 Neopentandiamin mit Ethylen- oder Propylenoxid bevorzugt sind oder analoge Umsetzungen von Bis-aminomethylcyclohexan, Isophorondiamin, 4,4'-Diamino-dicyclohexylmethan oder 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan.

Erfindungsgemäß können auch Verbindungen der allgemeinen Formel (I) eingesetzt werden mit $x = 3$, die also drei Hydroxyalkylaminogruppen pro Molekül aufweisen. Ein Beispiel dafür ist ein Umsetzungsprodukt von

5 Trisglycidylisocyanurat mit Mono- oder Diethanolamin oder Mono- oder Dipropanolamin.

Die Alkanolamine der allgemeinen Formel (I) sind käufliche Chemikalien oder können nach bekannten Methoden durch N-10 Alkylierung eines entsprechenden Amins oder Ammoniak hergestellt werden (vgl. Kirk-Othmer, Vol. 2, Alkanolamines).

Beispiele für die bevorzugten Alkanolamine der allgemeinen Formel (I) sind Tris(2-hydroxyethyl)amin, Tris(2-hydroxy-1-propyl)amin, Bis(2-hydroxyethyl)-2-hydroxy-1-propylamin, N-n-Butyl-N,N-bis(2-hydroxyethyl)amin, N,N-Bis(n-butyl)-N-(2-hydroxyethyl)amin, N-(3-n-Butyloxy-2-hydroxy-1-propyl)-N,N-bis(2-hydroxyethyl)amin, N-(1,3-dihydroxy-2-hydroxymethyl-2-propyl)-N,N-bis(2-hydroxyethyl)amin, N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-N-palmitylamin, N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-N-oleylamin, N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-N-stearylamin, N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-N-stearylamin, N-(2-Hydroxyethyl)morpholin oder N-(2,3-dihydroxy-1-propyl)morpholin, Bis-hydroxyethylpiperazin oder Bis-hydroxyisopropylpiperazin und Umsetzungsprodukte von Glycidylethern mit mono-, di-Alkylamin oder Ammoniak sowie den davon abgeleiteten Alkanolaminen, wie beispielsweise Ethanolamin, Diethanolamin, n-Propanolamin, i-Propanolamin, 20 n-Dipropanolamin oder i-Dipropanolamin.

Ganz besonders bevorzugt sind Additionsprodukte von Olefinoxiden wie Octen-, Decen-, Dodecen-, Tetradecen-, Hexadecen-, Octadecen-, Eicosen- und Docosenoxid sowie 35 Epoxystearylalkohol mit Diethanol- oder Diisopropanolamin.

Diese Verbindungen mit β -ständiger OH-Funktion an beiden Enden einer längeren Alkylkette wie z. B. N-(2-Hydroxyhexadecyl)-diethanolamin, N-(2-Hydroxy-3-octyloxypropyl)diethanolamin, N-(2-Hydroxy-3-5-decyloxypropyl)diethanolamin, N-(2-Hydroxy-3-octyloxypropyl)diethanolamin und Bis-N-(2-Hydroxy-3-phenyloxypropyl)ethanolamin eignen sich besonders als Komponente in den erfindungsgemäßen Stabilisatorsystemen.

10 Die Aufzählung ist nur beispielhaft und erhebt nicht den Anspruch auf Vollständigkeit.

Die Perchlorat-Salze sind dem Fachmann bekannt. Beispiele sind diejenigen der Formel $M(ClO_4)_n$, wobei M für Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Al, La, Ce oder ein Hydrotalcitschichtgitterkation steht; n ist entsprechend der Wertigkeit von M 1, 2 oder 3 oder bei Vorliegen eines Hydrotalcitschichtgitterkations $0 < n \leq 1$.

15 20 Die Perchlorat-Salze können dabei in verschiedenen gängigen Darreichungsformen (Formulierungen) eingesetzt werden; z.B. als Salz oder als Lösung in Wasser oder einem organischen Solvens bzw. aufgezogen auf ein Trägermaterial wie PVC, Ca-Silikat, Zeolithe oder Hydrotalcite. Beispiele für solche Perchlorat-Formulierungen sind auch z.B. Perchloratsalze, die mit Alkoholen (Polyolen, Cyclodextrinen) oder Ätheralkoholen bzw. Esteralkoholen oder Kronenether komplexiert oder gelöst sind. Weitere Ausführungsformen werden beschrieben in EP 0 394 547, 25 EP 0 457 471 und WO 94/24200.

30

Vorzugsweise werden Natrium/Kaliumperchlorat-Salze verwendet.

Die Verwendung von definierten Ethanolammonium-Perchlorat-Salzen zur Verhinderung von Verfärbungen von chlorhaltigem Harz ist aus JP-A 61-9451 bekannt. Es handelt sich dabei um Perchlorat-Salze mit Ammoniumsalz-Struktur, die durch

- 5 Zugabe von primären, sekundären oder tertiären Ethanolaminen zu einer Perchlorsäurelösung gewonnen werden können. Ammoniumperchlorat-Salze sind generell hitze- und schockempfindliche Verbindungen und bergen daher eine gewisse Explosionsgefahr, was sie für großtechnische
- 10 Anwendungen in der Kunststoffverarbeitung ungeeignet macht.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Kombinationen der erfindungsgemäßen Stabilisatormischungen mit mindestens einem anderen üblichen Additiv bzw. Stabilisator. Teil der

- 15 Erfindung sind somit Kombinationen der Stabilisatormischungen umfassend mindestens ein Perchlorat-Salz und mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) mit mindestens einem anderen üblichen Additiv bzw. Stabilisator. Bevorzugt sind Phosphite, Polyole und
- 20 Disaccharidalkohole, Glycidylverbindungen, Hydrotalcite, Zeolithe (Alkali bzw. Erdalkalialumosilikate), Füllstoffe, Metallseifen, Alkali und Erdalkali-Verbindungen, Gleitmittel, Weichmacher, Pigmente, epoxidierte Fettsäureester und andere Epoxidverbindungen,
- 25 Antioxidantien, UV-Absorber, Lichtschutzmittel, optische Aufheller und Treibmittel.

Besonders bevorzugt sind epoxidierte Fettsäureester und andere Epoxidverbindungen, Polyole, Erdalkaliseifen,

- 30 Zeolithe, Hydrotalcite und Phosphite. Ganz besonders bevorzugt sind Phosphite, Phosphite in Kombination mit Polyolen, entwässerte Hydrotalcite sowie Zeolithe.

Mitumfasst sind auch die möglichen Reaktionsprodukte der eingesetzten Komponenten.

Bevorzugt sind auch Stabilisatormischungen, die zusätzlich 5 ein Enamin, ein Indol oder einen Harnstoff enthalten.

Beispiele für geeignete Verbindungen sind 1,4-Butandiol-bis(β-aminocrotonat), Thiodiethylenglycol-bis(β-aminocrotonat), 2-Phenylindol, 2-Phenyllaurylindol, N,N'-Diphenylthioharnstoff. Weitere Beispiele sind in der 10 deutschen Patentanmeldung 101 07 329 des Anmelders beschrieben.

Beispiele für solche zusätzlichen Komponenten sind weiter unten aufgeführt und erläutert (vgl. "Handbook of PVC- 15 Formulating" von E. J. Wickson, John Wiley & Sons, New York 1993).

Polyole und Disaccharidalkohole

Als Verbindungen dieses Typs kommen beispielsweise in 20 Betracht: Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Tripentaerythrit, Trimethylolethan, Bistrimethylolpropan, Polyvinylalkohol, Bistrimethylolethan, Trimethylolpropan, Zucker, Zuckeralkohole. Bevorzugt sind davon die 25 Disaccharidalkohole.

Verwendung finden können auch Polyolsirupe, wie Sorbit-, Mannit- und Maltitsirup.

Die Polyole können in einer Menge von beispielsweise 0,01 bis 20, zweckmäßig von 0,1 bis 20 und insbesondere von 0,1 30 bis 10 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile PVC, angewandt werden.

Glycidylverbindungen

Sie enthalten die Glycidylgruppe $-\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{R}_1)(\text{R}_2)\text{O}-$, wobei

diese direkt an Kohlenstoff, Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatome gebunden ist, und worin entweder R_1 und R_3 beide Wasserstoff sind, R_2 Wasserstoff oder Methyl und $n = 0$ 5 ist, oder worin R_1 und R_3 zusammen $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ oder $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ CH_2- bedeuten, R_2 dann Wasserstoff und $n = 0$ oder 1 ist.

Vorzugsweise finden Glycidylverbindungen mit zwei funktionellen Gruppen Verwendung. Es können aber auch 10 prinzipiell Glycidylverbindungen mit einer, drei oder mehr funktionellen Gruppen eingesetzt werden.

Vorwiegend werden Diglycidylverbindungen mit aromatischen Gruppen eingesetzt.

Die endständigen Epoxidverbindungen können in einer Menge 15 von vorzugsweise mindestens 0,1 Teil, beispielsweise 0,1 bis 50, zweckmäßig 1 bis 30 und insbesondere 1 bis 25 Gew.- Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile PVC, eingesetzt werden.

Hydrotalcite

20 Die chemische Zusammensetzung dieser Verbindungen ist dem Fachmann bekannt, z. B. aus den Patentschriften DE 3 843 581, US 4,000,100, EP 0 062 813 und WO 93/20135.

Verbindungen aus der Reihe der Hydrotalcite können durch die folgende allgemeine Formel

25 $\text{M}^{2+}_{1-x} \text{M}^{3+}_x (\text{OH})_2 (\text{A}^{b-})_{x/b} \cdot d \text{H}_2\text{O}$ beschrieben werden, wobei

M^{2+} = eines oder mehrere der Metalle aus der Gruppe Mg, Ca, Sr, Zn oder Sn ist,

M^{3+} = Al, oder B ist,

30 A^b ein Anion mit der Valenz n darstellt,
b eine Zahl von 1 - 2 ist,
 $0 < x \leq 0,5$ ist,

d eine Zahl von 0 - 20 ist.

Bevorzugt sind Verbindungen mit

$A^x = OH^-$, ClO_4^- , HCO_3^- , CH_3COO^- , $C_6H_5COO^-$, CO_3^{2-} ,
 $(CHOHC_6H_5COO)_2^{2-}$, $(CH_2COO)_2^{2-}$, $CH_3CHOHC_6H_5COO^-$, HPO_3^- oder HPO_4^{2-} .

5 Beispiele für Hydrotalcite sind

$Al_2O_3 \cdot 6MgO \cdot CO_2 \cdot 12H_2O$ (i), $Mg_{4,5}Al_2(OH)_{13} \cdot CO_3 \cdot 3,5H_2O$ (ii),

$4MgO \cdot Al_2O_3 \cdot CO_2 \cdot 9H_2O$ (iii), $4MgO \cdot Al_2O_3 \cdot CO_2 \cdot 6H_2O$,

$ZnO \cdot 3MgO \cdot Al_2O_3 \cdot CO_2 \cdot 8-9H_2O$ und $ZnO \cdot 3MgO \cdot Al_2O_3 \cdot CO_2 \cdot 5-6H_2O$.

Ganz besonders bevorzugt sind die Typen Alkamizer 2,

10 Alkamizer P 93-2 (ex Kyowa) und L-CAM (Lithium-modifizierter Hydrotalcit, ex Fuji). Bevorzugt werden entwässerte Hydrotalcite eingesetzt.

Zeolithe (Alkali bzw. Erdalkalialumosilikate)

15 Sie können durch die folgende allgemeine Formel

$M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot wH_2O$ beschrieben werden, worin n die Ladung des Kations M;

M ein Element der ersten oder zweiten Hauptgruppe, wie Li, Na, K, Mg, Ca, Sr oder Ba;

20 y : x eine Zahl von 0,8 bis 15, bevorzugt von 0,8 bis 1,2; und

w eine Zahl von 0 bis 300, bevorzugt von 0,5 bis 30, ist.

Beispiele für Zeolithe sind Natriumalumosilikate der Formeln

25 $Na_{12}Al_{12}Si_{12}O_{48} \cdot 27 H_2O$ [Zeolith A], $Na_6Al_6Si_6O_{24} \cdot 2 NaX \cdot 7,5 H_2O$, X = OH, Halogen, ClO_4 [Sodalith]; $Na_6Al_6Si_3O_{72} \cdot 24 H_2O$; $Na_8Al_8Si_{40}O_{96} \cdot 24 H_2O$; $Na_{16}Al_{16}Si_{24}O_{80} \cdot 16 H_2O$; $Na_{16}Al_{16}Si_{32}O_{96} \cdot 16 H_2O$; $Na_{56}Al_{56}Si_{136}O_{384} \cdot 250 H_2O$ [Zeolith Y], $Na_{86}Al_{86}Si_{106}O_{384} \cdot 264 H_2O$ [Zeolith X];

30 oder die durch teilweisen bzw. vollständigen Austausch der Na-Atome durch Li-, K-, Mg-, Ca-, Sr- oder Zn-Atome darstellbaren Zeolithe wie

$(Na, K)_{10}Al_{10}Si_{22}O_{64} \cdot 20 H_2O$; $Ca_{4,5}Na_3[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot 30 H_2O$; $K_9Na_3[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot 27 H_2O$.

Ganz besonders bevorzugt sind Na-Zeolith A und Na-Zeolith P.

Die Hydrotalcite und/oder Zeolithe können in Mengen von beispielsweise 0,1 bis 20, zweckmäßig 0,1 bis 10 und 5 insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile halogenhaltiges Polymere, angewandt werden.

Füllstoffe

Füllstoffe wie beispielsweise Calciumcarbonat, Dolomit, 10 Wollastonit, Magnesiumoxid, Magnesiumhydroxid, Silikate, China-Clay, Talk, Glasfasern, Glaskugeln, Holzmehl, Glimmer, Metalloxide, oder Metallhydroxide, Ruß, Graphit, Gesteinsmehl, Schwerspat, Glasfasern, Talk, Kaolin und Kreide verwandt. Bevorzugt ist Kreide (HANDBOOK OF PVC 15 FORMULATING E. J. Wickson, John Wiley & Sons, Inc., 1993, SS. 393 - 449) und Verstärkungsmittel (TASCHENBUCH der Kunststoffadditive, R. Gächter & H. Müller, Carl Hanser, 1990, S. 549 - 615).

Die Füllstoffe können in einer Menge von vorzugsweise 20 mindestens 1 Teil, beispielsweise 5 bis 200, zweckmäßig 5 bis 150 und insbesondere 5 bis 100 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile PVC, eingesetzt werden.

Metallseifen

25 Metallseifen sind in der Hauptsache Metallcarboxylate, bevorzugt längerkettiger Carbonsäuren. Geläufige Beispiele sind Stearate und Laurate, auch Oleate und Salze kürzerkettiger aliphatischer oder aromatischer Carbonsäuren wie Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, 30 Hexansäure, Sorbinsäure; Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Fumarsäure, Zitronensäure, Benzoesäure, Salicylsäure, Phthalsäuren, Hemimellithsäure, Trimellithsäure, Pyromellithsäure.

Als Metalle seien genannt: Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Al, La, Ce und Seltenerdmetalle. Oft verwendet man sogenannte synergistische Mischungen wie Barium/Zink-, Magnesium/Zink-, Calcium/Zink- oder Calcium/Magnesium/Zink-
5 Stabilisatoren. Die Metallseifen können einzeln oder in Mischungen eingesetzt werden. Eine Übersicht über gebräuchliche Metallseifen findet sich in Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. A16 (1985), S. 361 ff.).
10 Die Metallseifen bzw. deren Mischungen können in einer Menge von beispielsweise 0,001 bis 10 Gew.-Teilen, zweckmäßig 0,01 bis 8 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 0,05 bis 5 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile PVC, angewandt werden.

15

Alkali und Erdalkali-Verbindungen

Darunter versteht man vornehmlich die Carboxylate der oben beschriebenen Säuren, aber auch entsprechende Oxide bzw. Hydroxide oder Carbonate. Es kommen auch deren Gemische mit 20 organischen Säuren in Frage. Beispiele sind LiOH, NaOH, KOH, CaO, Ca(OH₂), MgO, Mg(OH)₂, Sr(OH)₂, Al(OH)₃, CaCO₃ und MgCO₃ (auch basische Carbonate, wie beispielsweise Magnesia Alba und Huntit), sowie fettsaure Na- und K-Salze. Bei Erdalkali- und Zn-Carboxylaten können auch deren Addukte 25 mit MO oder M(OH)₂ (M = Ca, Mg, Sr oder Zn), sogenannte "overbased" Verbindungen, zum Einsatz kommen. Bevorzugt werden zusätzlich zu den erfindungsgemäßen Stabilisatoren Alkali-, Erdalkali- und/oder Aluminiumcarboxylate eingesetzt.

30

Gleitmittel

Als Gleitmittel kommen beispielsweise in Betracht: Montanwachs, Fettsäureester, PE-Wachse, Amidwachse, Chlorparaffine, Glycerinester oder Erdalkaliseifen, ferner

Fettketone sowie Gleitmittel auf oder Kombinationen davon, wie in EP 0 259 783 aufgeführt. Bevorzugt ist Calciumstearat.

5 Weichmacher

Als organische Weichmacher kommen beispielsweise solche aus den folgenden Gruppen in Betracht:

A) Phthalsäureester: wie bevorzugt Di-2-ethylhexyl-, Di-iso-nonyl- und Di-iso-decylphthalat, die auch unter den

10 gebräuchlichen Abkürzungen DOP (Diethylphthalat, Di-2--ethylhexyl-phthalat), DINP (Diisononylphthalat), DIDP (Di-isodecylphthalat) bekannt sind.

B) Ester aliphatischer Dicarbonsäuren, insbesondere Ester von Adipin-, Azelain- und Sebazinsäure: wie bevorzugt Di-2-ethylhexyladipat und Di-iso-octyladipat.

C) Trimellithsäureester, beispielsweise Tri-2-ethylhexyltrimellithat, Tri-iso-decyltrimellithat (Gemisch), Tri-iso-tridecyltrimellithat, Tri-iso-octyltrimellithat (Gemisch) sowie Tri-C₆-C₈-alkyl, Tri-C₆-

20 C₁₀-alkyl-, Tri-C₇-C₉-alkyl- und Tri-C₉-C₁₁-alkyl-trimellithate. Gebräuchliche Abkürzungen sind TOTM

(Triethyltrimellitat, Tri-2-ethylhexyl-trimellitat), TIDTM (Triisodecyltrimellitat) und TITDTM (Triisotridecyl-

25 trimellitat).

D) Epoxyweichmacher: In der Hauptsache sind das epoxidierte ungesättigte Fettsäuren wie z. B. epoxidiertes Sojabohnenöl.

E) Polymerweichmacher: Die gebräuchlichsten 30 Ausgangsmaterialien für die Herstellung der Polyesterweichmacher sind: Dicarbonsäuren wie Adipin-, Phthal-, Azelain- und Sebacinsäure; Diole wie 1,2-Propandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglycol und Diethylenglykol.

F) Phosphorsäureester: Eine Definition dieser Ester ist im vorstehend genannten "Taschenbuch der Kunststoffadditive" Kapitel 5.9.5, SS. 408 - 412, zu finden. Beispiele für solche Phosphorsäureester sind Tributylphosphat, Tri-2-
5 ethylbutylphosphat, Tri-2-ethylhexylphosphat, Trichlorethylphosphat, 2-Ethyl-hexyl-di-phenylphosphat, Kresyldiphenylphosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat und Trixylenylphosphat. Bevorzugt sind Tri-2-ethylhexyl-phosphat sowie Reofos® 50 und 95 (Ciba
10 Spezialitätenchemie).

G) Chlorierte Kohlenwasserstoffe (Paraffine)

H) Kohlenwasserstoffe

I) Monoester, z. B. Butyloleat, Phenoxyethyloleat, Tetrahydrofurfuryloleat und Alkylsulfonsäureester.

15 J) Glykolester, z. B. Diglykolbenzoate.

Eine Definition dieser Weichmacher und Beispiele für solche sind in "Kunststoffadditive", R. Gächter/H. Müller, Carl Hanser Verlag, 3. Aufl., 1989, Kapitel 5.9.6, Seiten 412 -
20 415, sowie in "PVC Technology", W. V. Titow, 4th. Ed., Elsevier Publ., 1984, Seiten 165 - 170 angegeben. Es können auch Mischungen unterschiedlicher Weichmacher verwandt werden.

Die Weichmacher können in einer Menge von beispielsweise 5 bis 20 Gew.-Teilen, zweckmäßig 10 bis 20 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile PVC, angewandt werden. Hart- bzw. Halbhart-PVC enthält bevorzugt bis zu 10 %, besonders bevorzugt bis zu 5 % oder keinen Weichmacher.

30 Pigmente

Geeignete Stoffe sind dem Fachmann bekannt. Beispiele für anorganische Pigmente sind TiO_2 , Pigmente auf Zirkonoxidbasis, $BaSO_4$, Zinkoxid (Zinkweiss) und Lithopone (Zinksulfid/Bariumsulfat), Ruß, Russ-Titandioxid-

Mischungen, Eisenoxidpigmente, Sb_2O_3 , $(Ti, Ba, Sb)O_2$, Cr_2O_3 , Spinelle wie Cobaltblau und Cobaltgrün, $Cd(S, Se)$, Ultramarinblau. Organische Pigmente sind z. B. Azopigmente, Phthalocyaninpigmente, Chinacridonpigmente, Perylen-

5 pigment, Diketo-pyrrolöpyrrolpigmente und Anthrachinonpigmente. Bevorzugt ist TiO_2 auch in mikronisierter Form. Eine Definition und weitere Beschreibungen finden sich im "Handbook of PVC Formulating", E. J. Wickson, John Wiley & Sons, New York,

10 1993.

Phosphite

Organische Phosphite sind bekannte Co-Stabilisatoren für chlorhaltige Polymere. Beispiele sind Trioctyl-, Tridecyl-,
15 Tridodecyl-, Tritridecyl-, Tripentadecyl-, Trioleyl, Tristearyl-, Triphenyl-, Trilauryl-, Trikresyl-, Tris-nonylphenyl-, Tris-2,4-t-butyl-phenyl- oder Tricyclohexylphosphit.

Weitere geeignete Phosphite sind verschieden gemischte
20 Aryl-dialkyl. bzw. Alkyl-diarylphosphite wie Phenyl dioctyl-, Phenyl didecyl-, Phenyl didodecyl-, Phenyl ditridecyl-, Phenyl ditetradecyl-, Phenyl dipentadecyl-, Octyldiphenyl-, Decyldiphenyl-, Undecyldiphenyl-, Dodecyldiphenyl-, Tridecyldiphenyl-, Tetradecyldiphenyl-, Pentadecyldiphenyl-
25 , Oleyldiphenyl-, Stearyldiphenyl- und Dodecyl-bis-2,4-di-t-butylphenylphosphit.

Weiterhin können auch Phosphite verschiedener Di- bzw. Polyole vorteilhaft verwandt werden: z. B. Tetraphenyldipropylenglykoldiphosphit,
30 Poly(dipropylenglykol)phenylphosphit, Tetra-isodecyl-dipropylenglykoldiphosphit, Tris-dipropylenglykolphosphit, Tetramethylolcyclohexanol-decyldiphosphit, Tetramethylolcyclohexanol-butoxyethoxy-ethylidiphosphit, Tetramethylolcyclohexanol-nonylphenyldiphosphit, Bis-

nonylphenyl-di-trimethylolpropandiphosphit, Bis-2-

butoxyethyl-di-trimethylolpropandiphosphit,

Trishydroxyethylisocyanurat-hexadecyltriphosphit,

Didecylpentaerythritdiphosphit,

5 Distearyl pentaerythritdiphosphit, Bis-2,4-di-t-butylphenylpentaerythritdiphosphit, sowie Gemische dieser Phosphite und Aryl/alkylphosphit-Gemische der statistischen Zusammensetzung $(H_{19}C_9-C_6H_4)O_{1,5}P(OC_{12,13}H_{25,27})_{1,5}$ oder $[C_8H_{17}-C_6H_4-O-]_2P[i-C_8H_{17}O], (H_{19}C_9-C_6H_4)O_{1,5}P(OC_{9,11}H_{19,23})_{1,5}$.

10 Die organischen Phosphite können in einer Menge von beispielsweise 0,01 bis 10, zweckmäßig 0,05 bis 5 und insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile PVC, angewandt werden.

15 Epoxidierte Fettsäureester und andere Epoxidverbindungen

Die erfindungsgemäße Stabilisatorkombination kann zusätzlich vorzugsweise mindestens einen epoxidierten Fettsäureester enthalten. Es kommen dafür vor allem Ester von Fettsäuren aus natürlichen Quellen (Fettsäureglyceride), wie Sojaöl oder Rapsöl, in Frage. Es können aber auch synthetische Produkte zum Einsatz kommen, wie epoxidiertes Butyloleat. Ebenso verwendet werden können epoxidiertes Polybutadien und Polyisopren, gegebenenfalls auch in partiell hydroxylierter Form, oder Glycidylacrylat und

20 Glycidylmethacrylat als Homo- bzw. Copolymer. Diese Epoxyverbindungen können auch auf eine Alumosalz-Verbindung aufgebracht sein; siehe hierzu auch DE-A-4 031 818.

Antioxidantien

30 Alkylierte Monophenole, z. B. 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, Alkylthiomethylphenole, z. B. 2,4-Dioctylthiomethyl-6-tert-butylphenol, Alkylierte Hydrochinone, z. B. 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxyphenol, Hydroxylierte Thiodiphenylether, z. B. 2,2'-Thio-bis-(6-

WO 02/48249

20

tert-butyl-4-methylphenol), Alkylen-Bisphenole, z. B.
 2,2'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-4-methylphenol),
 Benzylverbindungen, z. B. 3,5,3',5'-Tetra-tert-butyl-4,4'-
 dihydroxydibenzylether, Hydroxybenzylierte Malonate, z. B.
 5 Dioctadecyl-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzyl)-
 malonat, Hydroxybenzyl-Aromaten, z. B. 1,3,5-Tris-(3,5-di-
 tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol,
 Triazinverbindungen, z. B. 2,4-Bis-octylmercapto-6-(3,5-di-
 tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, Phosphonate und
 10 Phosphonite, z. B. Dimethyl-2,5-di-tert-butyl-4-
 hydroxybenzylphosphonat, Acylaminophenole, z. B. 4-Hydroxy-
 laurinsäureanilid, Ester der beta-(3,5-Di-tert-butyl-4-
 hydroxyphenyl)-propionsäure, der beta-(5-tert-Butyl-4-
 hydroxy-3-methylphenyl)-propionsäure, der beta-(3,5-
 15 Dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, der beta-(3,5-
 Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, der beta-(3,5-
 wertigen Alkoholen, Amide der beta-(3,5-Di-tert-Butyl-4-
 hydroxyphenyl)-propionsäure, wie z. B. N,N'-Bis-(3,5-di-
 tert-butyl-4-hydroxyphenyl)hexamethylendiamin,
 20 Vitamin E (Tocopherol) und Abkömmlinge.
 Die Antioxidantien können in einer Menge von beispielsweise
 0,01 bis 10 Gew.-Teilen, zweckmäßig 0,1 bis 10 Gew.-Teilen
 und insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-Teilen, bezogen auf 100
 Gew.-Teile PVC, angewandt werden.

25 UV-Absorber und Lichtschutzmittel

Beispiele dafür sind: 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benztriazole,
 wie z. B. 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-benztriazol, 2'-
 Hydroxybenzophenone, Ester von gegebenenfalls
 30 substituierten Benzoesäuren, wie z. B. 4-tert-Butyl-phenyl-
 salicylat, Phenylsalicylat, Acrylate, Nickelverbindungen,
 Oxalsäurediamide, wie z. B. 4,4'-Di-octyloxy-oxanilid,
 2,2'-Di-octyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2-(2'-
 Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine, wie z. B. 2,4,6-Tris(2-

WO 02/48249

21

hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4--
octyloxyphenyl)-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin,
Sterisch gehinderte Amine, wie z. B. Bis(2,2,6,6-
tetramethyl-piperidin-4-yl)-sebacat, Bis(2,2,6,6-
tetramethyl-piperidin-4-yl)-succinat.

Treibmittel

Treibmittel sind z. B. organische Azo- und
Hydrazoverbindungen, Tetrazole, Oxazine,
10 Isatosäureanhydrid, sowie Soda und Natriumbicarbonat.
Bevorzugt sind Azodicarbonamid und Natriumbicarbonat sowie
deren Mischungen.

15 Definitionen und Beispiele für Schlagzähmodifikatoren und
Metalldesaktivatoren, Gelfermittel, Antistatika, Biocide,
Flammschutzmittel, optische Aufheller,
Kompatibilisatoren, Antifogging-agents sowie

20 "Kunststoffadditive", R. Gächter/H. Müller, Carl Hanser
"Handbook of Polyvinyl Chloride Formulating" E. J. Wilson,
J. Wiley & Sons, 1993, sowie in "Plastics Additives" G.
Pritchard, Chapman & Hall, London, 1st Ed., 1998.

25 in "Impact Modifiers for PVC", J. T. Lutz/D. L.
Dunkelberger, John Wiley & Sons, 1992.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind
Zusammensetzungen, die ein chlorhaltiges Polymer und eine

30 erfindungsgemäße Stabilisatormischung enthalten.
Bei diesen Zusammensetzungen sind die Verbindungen der
allgemeinen Formeln (I) zur Erzielung der Stabilisierung im
chlorhaltigen Polymer zweckmäßig zu 0,01 bis 10,

vorzugsweise zu 0,05 bis 5, bezogen auf 100 Gew.-Teile PVC, zu verwenden.

Die Perchlorat-Salze können in einer Menge von
5 beispielsweise 0,001 bis 5, zweckmäßig 0,01 bis 3, besonders bevorzugt 0,01 bis 2 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile PVC, angewandt werden.

Bevorzugt sind Zusammensetzungen, bei denen das Verhältnis
10 von der Verbindung der allgemeinen Formel (I) zum Perchlorat-Salz, bezogen auf das Gewicht, im Bereich von 1.5:1 bis 10:1 liegt.

Beispiele für die zu stabilisierenden chlorhaltigen
15 Polymere sind: Polymere des Vinylchlorides, Vinylidenchlorids, Vinylharze, enthaltend Vinylchlorideinheiten in deren Struktur, wie Copolymeren des Vinylchlorids und Vinylester von aliphatischen Säuren, insbesondere Vinylacetat, Copolymeren des Vinylchlorids mit
20 Estern der Acryl- und Methacrylsäure und mit Acrylnitril, Copolymeren des Vinylchlorids mit Dienverbindungen und ungesättigten Dicarbonsäuren oder deren Anhydride, wie Copolymeren des Vinylchlorids mit Diethylmaleat, Diethylfumarat oder Maleinsäureanhydrid, nachchlorierte
25 Polymere und Copolymeren des Vinylchlorids, Copolymeren des Vinylchlorids und Vinylidenchlorids mit ungesättigten Aldehyden, Ketonen und anderen, wie Acrolein, Crotonaldehyd, Vinylmethylketon, Vinylmethyllether, Vinylisobutylether und ähnliche; Polymere des
30 Vinylidenchlorids und Copolymeren desselben mit Vinylchlorid und anderen polymerisierbaren Verbindungen; Polymere des Vinylchloracetates und Dichlordivinylethers; chlorierte Polymere des Vinylacetates, chlorierte polymerische Ester der Acrylsäure und der alpha-substituierten Acrylsäure;

Polymere von chlorierten Styrolen, zum Beispiel Dichlorstyrol; Chlorkautschuke; chlorierte Polymere des Ethylens; Polymere und nachchlorierte Polymere von Chlorbutadiens und deren Copolymere mit Vinylchlorid, 5 chlorierte Natur- und Synthesekautschuke, sowie Mischungen der genannten Polymere unter sich oder mit anderen polymerisierbaren Verbindungen. Im Rahmen dieser Erfindung sind unter PVC auch Copolymerisate mit polymerisierbaren Verbindungen wie Acrylnitril, Vinylacetat oder ABS zu verstehen, wobei es sich um Suspensions-, Masse- oder 10 Emulsionspolymerisate handeln kann.

Bevorzugt ist ein PVC-Homopolymer, auch in Kombination mit Polyacrylaten.

15 Ferner kommen auch Ppropfpolymerisate von PVC mit EVA, ABS und MBS in Betracht. Bevorzugte Substrate sind auch Mischungen der vorstehend genannten Homo- und Copolymerisate, insbesondere Vinylchlorid-Homopolymerisate, mit anderen thermoplastischen oder/und elastomeren 20 Polymeren, insbesondere Blends mit ABS, MBS, NBR, SAN, EVA, CPE, MBAS, PMA, PMMA, EPDM und Polylactonen, insbesondere aus der Gruppe ABS, NBR, NAR, SAN und EVA. Die verwandten Abkürzungen für die Copolymerisate sind dem Fachmann geläufig und bedeuten folgendes: ABS: Acrylnitril-Butadien- 25 Styrol; SAN: Styrol-Acrylnitril; NBR: Acrylnitril-Butadien; NAR: Acrylnitril-Acrylat; EVA: Ethylen-Vinylacetat. Es kommen insbesondere auch Styrol-Acrylnitril-Copolymerisate auf Acrylat-Basis (ASA) in Betracht.

Bevorzugt als Komponente sind in diesem Zusammenhang 30 Polymerzusammensetzungen, die als Komponenten (i) und (ii) eine Mischung aus 25-75 Gew.-% PVC und 75-25 Gew.-% der genannten Copolymerisate enthalten. Von besonderer Bedeutung sind als Komponente Zusammensetzungen, aus (i) 100 Gewichtsteilen PVC, und (ii) 0 -300 Gewichtsteilen ABS

und/oder mit SAN modifiziertes ABS und 0-80 Gewichtsteilen der Copolymeren NBR, NAR und/oder EVA, insbesondere jedoch EVA.

- 5 Weiterhin kommen zur Stabilisierung im Rahmen dieser Erfindung auch insbesondere Recyclate chlorhaltiger Polymere in Frage, wobei es sich hierbei um die oben näher beschriebenen Polymere handelt, welche durch Verarbeitung, Gebrauch oder Lagerung eine Schädigung erfahren haben.
- 10 Besonders bevorzugt ist PVC-Recyclat.

Die erfindungsgemäß mitverwendbaren Verbindungen sowie die chlorhaltigen Polymeren sind dem Fachmann allgemein bekannt und werden detailliert beschrieben in "Kunststoffadditive",

- 15 R. Gächter/H. Müller, Carl Hanser Verlag, 3. Aufl., 1989; in der DE 197 41 778 und der EP-A 99 105 418.0 vom 17.03.1999, auf welche hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

- 20 Die erfindungsgemäße Stabilisierung eignet sich für chlorhaltige Polymerzusammensetzungen, die nicht weichgemachte resp. weichmacherfreie oder im wesentlichen weichmacherfreie Zusammensetzungen darstellen, als auch für weichgemachte Zusammensetzungen.

- 25 Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich insbesondere, in Form von Hart-Rezepturen, für Hohlkörper (Flaschen), Verpackungsfolien (Tiefziehfolien), Blasfolien, Crash pad-Folien (Automobile), Rohre, Schaumstoffe,
- 30 Schwerprofile (Fensterrahmen), Lichtwandprofile, Bauprofile, Folien (auch Luvitherm), PVC-Rohre, Profile, Sidings, Fittings, Bürofolien und Apparatur-Gehäuse (Computer, Haushaltsgeräte).

Bevorzugte andere Zusammensetzungen, in Form von Weich-Rezepturen sind für Drahtummantelungen, Kabelisolierungen, Dekorationsfolien, Dachfolien, Schaumstoffe, Agrarfolien, Schläuche, Dichtungsprofile, Fußböden, KFZ-Teile, Weich-

5 Folien, Spritzgussteile, Bürofolien und Folien für Traglufthallen geeignet.

Beispiele für die Anwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Plastisole sind Kunstleder, Fußböden, Textilbeschichtungen, Tapeten, Coil-Coatings und

10 Unterbodenschutz für Kraftfahrzeuge, Beispiele für Sinter-PVC-Anwendungen der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind Slush, Slush Mould und Coil-Coatings sowie in E-PVC für Luvitherm-Folien.

15 Zweckmäßig kann die Einarbeitung der Stabilisatoren nach folgenden Methoden erfolgen: als Emulsion oder Dispersion (eine Möglichkeit ist z. B. die Form einer pastösen Mischung, ein Vorteil der erfindungsgemäßen Kombination besteht bei dieser Darreichungsform in der Stabilität der

20 Paste); als Trockenmischung während des Vermischens von Zusatzkomponenten oder Polymermischungen; durch direktes Zugeben in die Verarbeitungsapparatur (z. B. Kalander, Mischer, Kneter, Extruder und dergleichen) oder als Lösung oder Schmelze bzw. als Flakes oder Pellets in staubfreier

25 Form als One-Pack.

Das erfindungsgemäß stabilisierte PVC, das die Erfindung ebenfalls betrifft, kann auf an sich bekannte Weise hergestellt werden, wozu man unter Verwendung an sich

30 bekannter Vorrichtungen wie der oben genannten Verarbeitungsapparaturen die erfindungsgemäße Stabilisatormischung und gegebenenfalls weitere Zusätze mit dem PVC vermischt. Hierbei können die Stabilisatoren

einzelnen oder in Mischung zugegeben werden oder auch in Form sogenannter Masterbatches.

Das nach vorliegender Erfindung stabilisierte PVC kann auf 5 bekannte Weisen in die gewünschte Form gebracht werden. Solche Verfahren sind beispielsweise Mahlen, Kalandrieren, Extrudieren, Spritzgießen oder Spinnen, ferner Extrusions-Blasen. Das stabilisierte PVC kann auch zu Schaumstoffen verarbeitet werden. Gegenstand der Erfindung ist somit auch 10 ein Verfahren zur Stabilisierung chlorhaltiger Polymere durch Zusatz der erfindungsgemäßen Stabilisatormischung zu einem chlorhaltigen Polymer, wie auch Gegenstände, die PVC enthalten, das durch die erfindungsgemäße Stabilisator- 15 mischung stabilisiert ist.

15

Ein erfindungsgemäß stabilisiertes PVC eignet sich z. B. besonders für Hohlkörper (Flaschen), Verpackungsfolien (Tiefziehfolien), Blasfolien, Rohre, Schaumstoffe, Schwerprofile (Fensterrahmen), Lichtwandprofile, 20 Bauprofile, Folien (auch Luvitherm), PVC-Rohre, Profile, Sidings, Fittings, Bürofolien und Apparatur-Gehäuse (Computer, Haushalteräte). Das erfindungsgemäße PVC eignet sich besonders für Halbhart- und Weich-Rezepturen, insbesondere in Form von Weichrezepturen für 25 Drahtummantelungen, Kabelisolierungen, Fußböden, Tapeten, KFZ-Teile, Weich-Folien, Spritzgussteile oder Schläuche, welche besonders bevorzugt sind. In Form von Halbhart-Rezepturen eignet sich das erfindungsgemäße PVC besonders für Dekorationsfolien, Schaumstoffe, Agrarfolien, 30 Schläuche, Dichtungsprofile und Bürofolien. Beispiele für die Anwendung des erfindungsgemäßen PVC als Plastisol sind Kunstleder, Fußböden, Textilbeschichtungen, Tapeten, Coil-Coatings- und Unterbodenschutz für Kraftfahrzeuge.

Beispiele für Sinter-PVC-Anwendungen des erfindungsgemäß stabilisierten PVC sind Slush, Slush-Mould und Coil-Coatings für Plastisol-, Halbhart- und Weich-Rezepturen. Näheres hierzu siehe "Kunststoffhandbuch PVC", Band 2/2, W.

5 Becker/H. Braun, 2. Aufl., 1985, Carl Hanser Verlag, Seiten 1236 - 1277.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie jedoch zu beschränken. Teile- und Prozentangaben beziehen 10 sich, wie auch in der übrigen Beschreibung, auf das Gewicht.

Beispiel 1:

Eine Trockenmischung bestehend aus

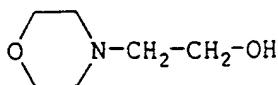
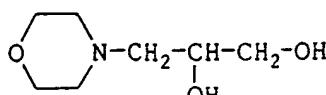
15 100,0 Teile Evipol¹⁾ SH 5730 = PVC K-Wert 57
5,0 Teile Paraloid²⁾ BTA III N 2 = MBS-
(=Methylmethacrylat-Butadien-Styrol) Modifier
0,5 Teile Paraloid²⁾ K 120 N = Acrylat
Verarbeitungshilfe
20 0,5 Teile Paraloid²⁾ K 175 = Acrylat Verarbeitungshilfe
0,3 Teile Wachs E = Esterwachs (Montan Wachs) (ex BASF)
1,0 Teile Loxiol[®] G 16 = Fettsäurepartialester des
Glycerins (ex Henkel)
3,0 Teile ESO = epoxidiertes Sojabohnenöl
25 0,6 Teile 30%ige wässrige Natriumperchlorat-Lösung

und jeweils 0.4 Teile eines in der Tabelle 1 angegebenen Stabilisators wurde auf einem Mischwalzwerk 5 Minuten bei 180°C gewalzt. Vom gebildeten Walzfell wurde der Yellowness 30 Index (YI) nach ASTM D-1925-70 bestimmt. Die Ergebnisse sind der Tabelle 2 zu entnehmen. Geringe YI- Werte bedeuten eine gute Stabilisierung bzw. Anfangsfarbe.

¹⁾ Markenzeichen der Firma EVC

²⁾ Markenzeichen der Firma Rohm & Haas

Tabelle 1

Stabilisator	Formel
1	$N(CH_2-CH_2-OH)_3$
2	$[CH_2-N(CH_2-CH_2-OH)_2]_2$
3	$N(CH_2-CH(OH)-CH_3)_3$
4	$[CH_2-N(CH_2-CH(OH)-CH_3)_2]_2$
5	$^{n}C_4H_9-N(CH_2-CH_2-OH)_2$
6	$(^{n}C_4H_9)_2N-CH_2-CH_2-OH$
7	$^{n}C_4H_9-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-N(CH_2-CH_2-OH)_2$
8	$(HO-CH_2)_3C-N(CH_2-CH_2-OH)_2$
9	Oleyl- $N(CH_2-CH_2-OH)_2$
10	$^{n}C_{18}H_{37}-N(CH_2-CH_2-OH)_2$
11	
12	

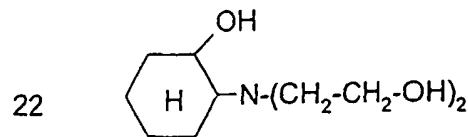
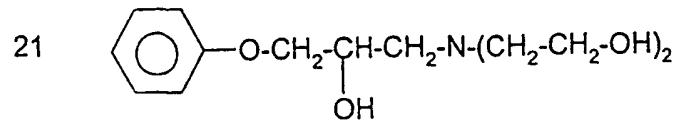
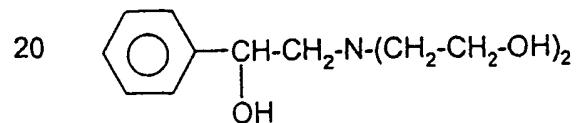
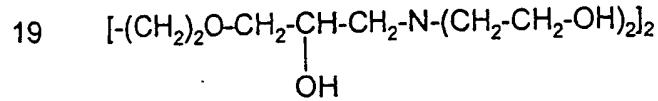
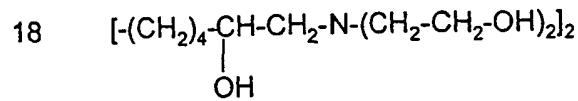
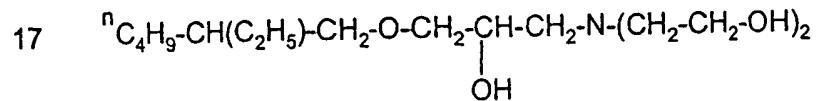
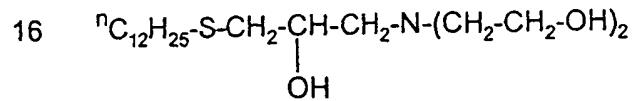
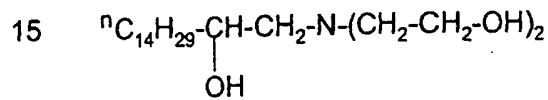
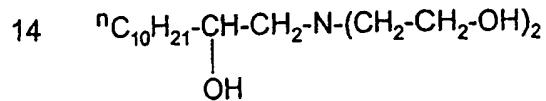
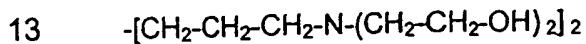


Tabelle 2

Stabilisator	YI-Wert des Walzfells
ohne Stabilisator	40,17
1	9,49
2	25,14
3	14,15
4	14,46
5	12,96
6	12,80
7	12,96
8	16,41
9	10,94
10	11,02
11	13,79
12	14,29
13	13,92

Es zeigt sich, daß die Verwendung von Alkanolaminen in
 5 Kombination mit einer Natriumperchlorat-Formulierung zu
 einer deutlichen Stabilisierung des chlorhaltigen Polymers
 führt.

Beispiel 2:

10

Eine Trockenmischung bestehend aus

100,0 Teile Solvic 168 PE = PVC K-Wert 68

2,0 Teile Calciumhydroxid
 0,33 Teile 30%ige wäßrige Natriumperchlorat-Lösung
 0,1 Teile Calciumstearat
 0,4 Teile Loxiol® G 71 S = Pentaerythrit-Adipat,
 5 Ölsäure [2 : 1 : 6] auf Mol-Basis

und jeweils x Teile eines in der Tabelle 1 angegebenen Stabilisators wurden auf einem Mischwalzwerk 5 Minuten bei 180°C gewalzt. Vom gebildeten Walzfell wurde der Yellowness 10 Index (YI) nach ASTM D-1925-70 bestimmt. Die Ergebnisse sind der Tabelle 3 zu entnehmen. Geringe YI- Werte bedeuten eine gute Stabilisierung bzw. Anfangsfarbe.

Tabelle 3

Stabilisator	x Teile	YI-Wert des Walzfalls
Ohne Stabilisator		45,91
1	0,2	28,88
3	0,2	27,16
5	0,22	31,15
7	0,31	31,09

15

Es zeigt sich, daß die Verwendung von Alkanolaminen in Kombination mit einer Natriumperchlorat-Formulierung zu einer deutlichen Stabilisierung des chlorhaltigen Polymers 20 führt.

Beispiel 3: Statischer Hitzetest

Eine Trockenmischung M 1 bestehend aus

5

100,0 Teile Evipol¹⁾ SH 5730 = PVC K-Wert 57
5,0 Teile Paraloid²⁾ BTA III N 2 = MBS-
(=Methylmethacrylat-Butadien-Styrol) Modifier
0,5 Teile Paraloid²⁾ K 120 N = Acrylat
10 Verarbeitungshilfe
0,5 Teile Paraloid²⁾ K 175 = Acrylat Verarbeitungshilfe
0,3 Teile Wachs E = Esterwachs (Montan Wachs) (ex BASF)
1,0 Teile Loxiol[®] G 16 = Fettsäurepartialester des
Glycerins (ex Henkel)
15 3,0 Teile ESO = epoxidiertes Sojabohnenöl

und die in Tabelle 1 angegebenen Stabilisatoren wurde auf
einem Mischwalzwerk 5 Minuten bei 180°C gewalzt. Vom
gebildeten Walzfell wurden Testfolienstreifen von 0,3 mm
20 Dicke entnommen. Die Folienproben wurden in einem Ofen
(=Mathis-Thermo-Takter) bei 190°C thermisch belastet. Im
zeitlichen Abstand von 3 Minuten wurde der Yellowness Index
(YI) nach ASTM D-1925-70 bestimmt. Die Ergebnisse sind der
folgenden Tabelle 4 zu entnehmen. Geringe YI- Werte
25 bedeuten eine gute Stabilisierung.

Tabelle 4

Min.	M 1 + 0,6 Tle NAP 30 ⁴⁾ YI-Wert	M 1 + 0,6 Tle NAP 30 ⁴⁾ + 0,4 Tle Stab. 1	M 1 + 0,6 Tle NAP 30 ⁴⁾ + 0,4 Tle Stab. 1 +0,75 Tle CH 300 ³⁾
0	58,12	9,03	5,57
3	Abbruch	12,68	7,28
6		15,62	9,16
9		21,72	12,22
12		33,24	18,55
15		51,93	29,97
18		Abbruch	51,35

³⁾Mark CH 300 = gemischtes Aryl/Alkyl-phosphit (ex Crompton)

⁴⁾NAP 30 = 30%ige wäßrige Natriumperchlorat-Lösung

5

Es zeigt sich, daß die Verwendung von Alkanolaminen in Kombination mit einer Natriumperchlorat-Formulierung zu einer deutlichen Stabilisierung des chlorhaltigen Polymers führt, wobei die Stabilisierung durch Zugabe von 10 Aryl/Alkyl-phosphit noch weiter gesteigert werden kann.

Beispiel 4: Statischer Hitzetest

Eine Trockenmischung bestehend aus

15

100,0 Teile Eviopol¹⁾ SH 7020 = PVC K-Wert 70

20,0 Teile Dioctylphthalat

3,0 Teile ESO = epoxidiertes Sojabohnenöl

x Teile Stabilisator 1 oder 3

20 y Teile 30%ige Natriumperchlorat-Lösung in Butyldiglykol

wurde auf einem Mischwalzwerk 5 Minuten bei 180°C gewalzt. Vom gebildeten Walzfell wurden Testfolienstreifen von 0,3 mm Dicke entnommen. Die Folienproben wurden in einem Ofen 5 (=Mathis-Thermo-Takter) bei 190°C thermisch belastet. Im zeitlichen Abstand von 5 Minuten wurde der Yellowness Index (YI) nach ASTM D-1925-70 bestimmt. Die Ergebnisse sind den folgenden Tabelle 5A und 5B zu entnehmen. Geringe YI- Werte bedeuten eine gute Stabilisierung.

10

Tabelle 5A

Min	Stabilisator 1	NaClO ₄ -Lsg.	Stab. 1 = 0.5 Teile
	0.7 Teile	0.7 Teile	NaClO ₄ -Lsg. = 0.2 Teile
	YI-Wert	YI-Wert	YI-Wert
0	18,83	8,96	6,03
5	24,23	9,02	6,58
10	41,72	24,19	10,08
15	Abbruch	45,54	20,44

Tabelle 5B

Min	Stab. 3 = 0.6 Teile	Stab. 3 = 0.6 Teile
	NaClO ₄ -Lsg. = 0.2 Teile	YI-Wert
	YI-Wert	YI-Wert
0	25,72	5,71
5	32,13	6,43
10	55,20	8,65
15		16,32

15

Es zeigt sich, daß erst die synergistische Kombination von a) des Alkanolamins 1 bzw. 3 und b) der Natriumperchlorat-Formulierung zu einer sehr guten Stabilisierung des chlorhaltigen Polymers führt.

5

Beispiel 5: Statischer Hitzetest

Eine Trockenmischung bestehend aus

10 100,0 Teile Eviopol¹⁾ SH 7020 = PVC K-Wert 70
44,0 Teile Dioctylphthalat
6,0 Teile ESO = epoxidiertes Sojabohnenöl
0,26 Teile Stabilisator 3 (Tabelle 6A), Stabilisator 9
(Tabelle 6B)

15 0,04 Teile Natriumperchlorat x 1 H₂O
0,3 Teile Loxiol[®] G 71 S = Pentaerythrit-Adipat-
Complexester-Gleitmittel
0,2 Teile Calciumstearat

20 und jeweils 0,6 Teile eines Phosphits wie in den Tabellen
6A und 6B angegeben wurde auf einem Mischwalzwerk 5 Minuten
bei 180°C gewalzt. Vom gebildeten Walzfell wurden
Testfolienstreifen von 0,5 mm Dicke entnommen. Die
Folienproben wurden in einem Ofen (= Mathis-Thermo-Takter)
25 bei 190°C thermisch belastet. Im zeitlichen Abstand von 3
Minuten wurde der Yellowness Index (YI) nach ASTM D-1925-70
bestimmt. Die Ergebnisse sind den folgenden Tabelle 6A und
6B zu entnehmen.

Tabelle 6A
Stabilisator 3

Min	Ohne Phosphit YI-Wert	CH 300 ³⁾ YI-Wert	CH 302 ⁵⁾ YI-Wert	CD 37-0038 ⁶⁾ YI-Wert	CH 304 ⁷⁾ YI-Wert
0	10,26	6,79	7,05	6,19	6,37
3	11,00	7,13	7,65	7,17	6,71
6	14,31	7,98	8,55	8,07	7,56
9	20,65	9,27	10,02	9,58	8,48
12	23,13	10,41	12,00	11,26	9,79
15	28,18	12,58	14,33	21,87	12,09
18	37,32	17,04	18,84	28,28	24,37
21	41,42	24,65	25,04	33,29	30,66
24		30,85	31,79	39,44	36,46
27		36,40	36,37		41,41
30		41,68	40,81		

³⁾ Mark CH 300 = gemischtes Aryl/Alkyl-phosphit (ex Crompton)

⁵⁾ Mark CH 302 = gemischtes Alkyl-nonylphenylphosphit (ex Crompton)

5 ⁶⁾ CD 37-0038 = Propylenglycol-Bis(didecylphosphit) (ex Crompton)

⁷⁾ Mark CH 304 = Tris-isodecyl-phosphit (ex Crompton)

Tabelle 6B
Stabilisator 9

Min	Ohne Phosphit YI-Wert	CH 302 ⁵⁾ YI-Wert
0	10,10	8,48
3	10,13	8,98
6	10,22	8,91
9	10,60	8,81
12	12,33	9,28
15	16,36	10,03
18	19,16	10,94
21	24,75	12,13
24	30,42	14,53
27	36,77	18,89
30	43,05	26,16

⁵⁾Mark CH 302 = gemischtes Alkyl-nonylphenylphosphit (ex Crompton)

5 Es zeigt sich, dass die Stabilisierung des chlorhaltigen Polymers durch Verwendung von Alkanolaminen in Kombination mit einer Natriumperchlorat-Formulierung durch Zugabe von Phosphiten noch weiter gesteigert werden kann.

Beispiel 6: Statischer Hitzetest

Eine Trockenmischung bestehend aus

5 100,0 Teile Vinnolit H 2264 = PVC K-Wert 64 ex Vinnolit
4,0 Teile Kronos 2220 = Titandioxid ex Kronos
6,0 Teile Omyalite 95 T = Kreide ex Omya
1,0 Teile Paraloid²⁾ K 125 = Acrylcopolymer
0,4 Teile Loxiol[®] G 60 = Distearylphthalat
10 0,2 Teile Loxiol[®] G 21 = Hydroxystearinsäure
0,6 Teile Marklube 367 = Paraffinwachs ex Crompton
2,0 Teile Alkamizer II = Hydrotalcit ex Kyowa
0,9 Teile Stabilisator 1 (gem. Tab. 1)
0,1 Teile Natriumperchlorat

15 und jeweils 0,4 Teile eines Polyols (wie Penta
/Dipentaerythrit oder THEIC) und/oder
0,6 Teile CH 300³⁾ wurden auf einem Mischwalzwerk 5 Minuten
bei 180 °C gewalzt. Vom gebildeten Walzfell wurden
20 Testfolienstreifen von 0,4 mm Dicke entnommen. Die
Folienproben wurden in einem Ofen (= Mathis-Thermo-Takter)
bei 190 °C belastet. Im zeitlichen Abstand von 3 Minuten
wurden die Yellowness Indices (YI) nach ASTD 1925-70
bestimmt. Die Ergebnisse sind der Tabelle 7 zu entnehmen.

25

30

35

Tabelle 7

Min	Beispiel 6 ohne Stab. 1 YI-Wert	Beispiel 6 YI-Wert	Beispiel 6 Penta- erythrit YI-Wert	Beispiel 6 Dipenta- erythrit YI-Wert	Beispiel 6 THEIC ^{a)} YI-Wert	Beispiel 6 CH 300 ³⁾ YI-Wert	Beispiel 6 + THEIC ^{a)} + CH 300 ³⁾ YI-Wert	Beispiel 6 + Penta- erythrit YI-Wert
0	20,16	9,36	8,63	8,89	8,11	6,48	6,41	6,22
3	20,59	9,23	8,80	9,02	8,56	6,55	6,45	6,34
6	24,69	9,57	9,03	9,37	8,45	6,66	6,53	6,41
9	30,83	11,05	9,49	10,57	8,84	7,38	6,79	6,56
12		16,31	12,23	14,47	10,28	8,97	7,88	7,64
15		24,63	17,25	21,37	14,22	11,42	9,51	9,43
18		31,60	23,49	28,24	18,59	16,04	12,48	12,56
21		36,46	29,65	32,69	23,74	21,78	16,25	16,77
24		38,99	32,81	36,87	27,76	30,50	22,26	22,85
27		40,58	35,24	39,12	31,24	36,33	28,03	28,87
30		41,61	37,17	40,36	33,18	39,40	32,50	32,20

^{a)} Trishydroxyethylisocyanurat

5 Es zeigt sich, dass die Stabilisierung des chlorhaltigen Polymers durch Verwendung von Alkanolaminen in Kombination mit einer Natriumperchlorat-Formulierung durch Zugabe von Phosphiten oder Polyolen oder deren Kombinationen noch weiter gesteigert werden kann.

Beispiel 7: PVC-Preßplatte

Eine Trockenmischung bestehend aus

5 100,0 Teile Evipol¹⁾ SH 7020 = PVC K-Wert 70
47,0 Teile Dioctylphthalat
3,0 Teile ESO = epoxidiertes Sojabohnenöl
0,3 Teile Loxiol[®] G 71 S = Pentaerythrit-Adipat
Complexester-Gleitmittel
10 0,1 Teile Calciumstearat
0,5 Teile 30%ige Natriumperchlorat-Lösung in
Butyldiglykol (außer bei 1*)
und je 1,0 Teile eines Stabilisators aus Tabelle 1

15 wurde auf einem Mischwalzwerk 5 Minuten bei 180 °C gewalzt.
Vom gebildeten Walzfell wurde eine Preßplatte bei 180 °C in
einer vorgeheizten Etagen-Plattenpresse verpreßt. Stärke
der Preßplatte 2 mm, Preßdauer 2 Minuten.

20 Von dieser Preßplatte wurde der Yellowness Index (YI) nach
ASTM D 1925 70 und die Transparenz in % nach ASTM
D 2805-80 gemessen. Die Ergebnisse sind der Tabelle 8 zu
entnehmen.

25 Geringe YI-Werte bedeuten eine gute Stabilisierung bzw.
Anfangsfarbe. Hohe Prozentzahlen bedeuten eine gute
Transparenz.

Tabelle 8

Stabilisator	1*	1	14	15	16	17	18	19
YI-Wert	70,3	28,0	15,5	15,2	12,8	15,4	29,57	26,21
Transparenz	80,3	73,2	97,2	97,5	97,5	98,1	86,80	84,28

*Stabilisator 1 in Abwesenheit von 0,5 Teile 30%ige Natriumperchlorat-Lsg.

5

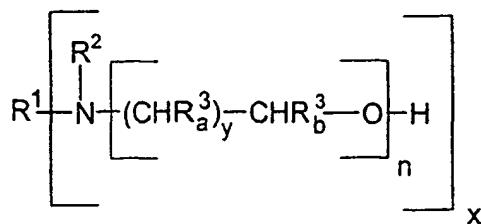
Stabilisator	-	3	13	20	21	22
YI-Wert	58,4	16,59	25,42	14,2	14,6	13,4
Transparenz	90,1	93,80	86,80	98,6	98,7	98,6

Es zeigt sich, daß die Verwendung von Alkanolaminen in
Kombination mit einer Natriumperchlorat-Formulierung zu
10 einer deutlichen Stabilisierung des chlorhaltigen Polymers
führt.

5

Patentansprüche

1. Stabilisatormischung zur Stabilisierung von
 chlorhaltigen Polymeren, umfassend mindestens
 10 a) ein Perchlorat-Salz und
 b) ein Alkanolamin der Formel (I)



worin bedeuten

15 $x = 1, 2$ oder 3 ;
 $y = 1, 2, 3, 4, 5$ oder 6 ;
 $n = 1 - 10$;
 $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{unabhängig voneinander H, C}_1\text{-C}_{22}\text{-Alkyl, } -[-(\text{CH} \text{R}^3_a)_y \text{---} \text{CH} \text{R}^3_b \text{---} \text{O} \text{---}]_n \text{---} \text{H, } -[-(\text{CH} \text{R}^3_a)_y \text{---} \text{CH} \text{R}^3_b \text{---} \text{O} \text{---}]_n \text{---} \text{CO} \text{---} \text{R}^4, \text{ C}_2\text{-}$
 20 $\text{C}_{20}\text{-Alkenyl, C}_2\text{-C}_{18}\text{-Acyl, C}_4\text{-C}_8\text{-Cycloalkyl, welches in}$
 $\beta\text{-Stellung OH-substituiert sein kann, C}_6\text{-C}_{10}\text{-Aryl, C}_7\text{-}$
 $\text{C}_{10}\text{-Alkaryl oder C}_7\text{-C}_{10}\text{-Aralkyl, oder wenn } x = 1,$
 $\text{können R}^1 \text{ und R}^2 \text{ zusätzlich zusammen mit dem N einen}$
 $25 \text{ geschlossenen 4-10 gliedrigen Ring aus}$
 $\text{Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls bis zu 2}$
 $\text{Heteroatomen bilden, oder wenn } x = 2, \text{ kann R}^1$
 $\text{zusätzlich für C}_2\text{-C}_{18}\text{-Alkylen stehen, das an beiden } \beta\text{-}$
 $\text{Kohlenstoff-Atomen mit OH substituiert und/oder durch}$
 $1 \text{ oder mehrere O-Atome und/oder 1 oder mehrere NR}^2\text{-}$
 30 $\text{Gruppen unterbrochen sein kann, oder für}$
 $\text{dihydroxysubstituiertes Tetrahydro-}$
 $\text{dicyclopentadienylen, dihydroxysubstituiertes Ethyl-}$
 $\text{cyclohexanylen, dihydroxysubstituiertes 4,4'-}$

(Bisphenol-A-dipropylether)ylen, Isophoronylen, Dimethylcyclohexanylen, Dicyclohexylmethanylen oder 3,3'-Dimethyldicyclohexyl-methanylen stehen, und wenn $x = 3$, kann R^1 zusätzlich für trihydroxysubstituiertes (Tri-N-propylisocyanurat)triyl stehen;

5 R^3_a, R^3_b = unabhängig voneinander C_1-C_{22} -Alkyl, C_2-C_6 -Alkenyl, C_6-C_{10} -Aryl, H oder CH_2-X-R^5 , wobei X = O, S, -O-CO- oder -CO-O-;

10 R^4 = C_1-C_{18} -Alkyl/Alkenyl oder Phenyl; und R^5 = H, C_1-C_{22} -Alkyl, C_2-C_{22} -Alkenyl oder C_6-C_{10} -Aryl.

2. Stabilisatormischung zur Stabilisierung von chlorhaltigen Polymeren, umfassend mindestens

15 a) ein Perchlorat-Salz und

b) ein Umsetzungsprodukt aus einem mono- oder polyfunktionellen Epoxid und Ammoniak oder einem mono- oder polyfunktionellen Dialkyl(Aryl)- oder Monoalkyl(Aryl)amin.

20 3. Stabilisatorgemisch gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei das polyfunktionelle Epoxid Dicyclopentadien-diepoxid, Vinyl-cyclohexen-diepoxid, Bisphenol-A-diglycidylether oder Trisglycidylisocyanurat und das Dialkylamin Diethanolamin oder Diisopropanolamin und das

25 Monoalkylamin Monoethanolamin oder Monoisopropanolamin darstellt.

4. Stabilisatormischung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei in der Verbindung mit der allgemeinen Formel (I)

30 R^3_a und R^3_b unabhängig voneinander H oder CH_3 sind und $y = 1$ ist.

5. Stabilisatormischung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei in der Verbindung mit der allgemeinen Formel (I)

35 $R^1 = R^2 = CH_2-CHR^3_b-OH$ ist.

6. Stabilisatormischung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Verbindungen der allgemeinen Formel (I)

Tris(2-hydroxy-1-propyl)amin, Tris(2-hydroxyethyl)amin, Bis(2-hydroxyethyl)-2-hydroxy-1-propyl)amin oder Alkyl/Alkenyl-bis(2-hydroxyethyl)amin, Alkyl/Alkenyl(2-hydroxy-1-propyl)amin, N-(2-Hydroxyhexadecyl)diethanolamin, N-(2-hydroxy-3-octyloxy-propyl)diethanolamin, N-(2-hydroxy-3-decyloxy-propyl)diethanolamin oder Gemische hiervorr sind.

10 7. Stabilisatormischung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das Perchlorat-Salz eine Verbindung der Formel $M(ClO_4)_n$ ist, wobei M für Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Al, La, Ce oder ein Hydrotalcitschichtgitterkation steht; n ist entsprechend der Wertigkeit von M 1, 2 oder 3 oder bei Vorliegen eines Hydrotalcitschichtgitterkations $0 < n \leq 1$.

15 8. Stabilisatormischung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei in dem Perchlorat-Salz M = Na oder K und n = 1 ist.

20 9. Stabilisatormischungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, zusätzlich ein Enamin, ein Indol oder einen Harnstoff enthaltend.

25 10. Stabilisatormischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, zusätzlich einen entwässerten Hydrotalcit oder einen Zeolith enthaltend.

30 11. Stabilisatormischung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, der zusätzlich gegebenenfalls Metallseifen enthält und/oder gegebenenfalls einen weiteren Stoff aus der Gruppe der Polyole und Disaccharidalkohole, Glycidylverbindungen, Hydrotalcite, Alkali-/Erdalkalialumosilikate, Alkali-/Erdalkalihydroxide/oxide oder -(hydrogen)carbonate oder -carboxylate, Füllstoffe/Pigmente, Weichmacher,